

23 OCT 2004

PCT/SE 03/00556

# PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET  
Patentavdelningen

**Intyg  
Certificate**

*Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de  
handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och  
registreringsverket i nedannämnda ansökan.*

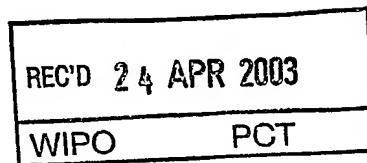
*This is to certify that the annexed is a true copy of  
the documents as originally filed with the Patent- and  
Registration Office in connection with the following  
patent application.*



(71) *Sökande* Sandvik AB, Sandviken SE  
*Applicant (s)*

(21) *Patentansökningsnummer* 0201042-9  
*Patent application number*

(86) *Ingivningsdatum* 2002-04-05  
*Date of filing*



Stockholm, 2003-04-08

*För Patent- och registreringsverket  
For the Patent- and Registration Office*

*Görel Gustafsson*

*Avgift  
Fee*

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

PATENT- OCH  
REGISTRERINGSVERKET  
SWEDEN

Postadress/Adress  
Box 5055  
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone  
+46 8 782 25 00  
Vx 08-782 25 00

Telex  
17978  
PATOREG S

Telefax  
+46 8 666 02 86  
08-666 02 86

**BEST AVAILABLE COPY**

Tillverkningsförfarande för ett värmeelement av molybdensilicidtyp, jämte ett värmeelement.

Föreliggande uppföring hänför sig till ett förfarande för  
5 tillverkning av ett värmeelement av molybdensilicidtyp jämte  
ett värmeelement.

I de svenska patenten nr 0003512-1 och 0004329-9 beskrives  
elektriska motståndselement av molybdensilicidtyp. Enligt  
10 patentet 0003512-1 innehåller värmeelementets motståndsmate-  
rial  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ , där detta material bringas innehålla alumini-  
um i tillräcklig grad för att pestbildning väsentligen  
förhindras.

15 Det har nämligen visat sig att när ett sådant material oper-  
eras vid ett temperaturintervall av 400 - 600 °C bildas ingen  
eller endast mycket liten mängd pest. Pest bildas genom att  
MoSi<sub>2</sub> och O<sub>2</sub> bildar MoO<sub>3</sub>.

20 Att pestbildningen kraftigt minskar eller försvinner beror på  
att Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bildas på elementets yta.

Enligt en föredragen utföringsform bringas x ligga i inter-  
vallet 0.2 - 0.6.

25 Det andra patentet nr 0004329-9 avser ett förfarande för att  
öka livslängden för värmeelement väsentligen bestående av  
molybdendisilicid samt legeringar av detta grundmaterial, där  
elementet opererar vid en hög temperatur.

30 Enligt patentet bringas värmeelementet att innehålla alumini-  
um i tillräcklig grad för att ett stabilt, långsamt växande

skikt av aluminiumoxid ska upprätthållas på värmeelementets yta.

Enligt ett föredraget utförande bringas värmeelementets material innehålla  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ , där  $x$  ligger i intervallet 0.2 - 0.6.

Ett material av molybdensilicidtyp med aluminium har visat sig uppvisa förbättrade korrosionsegenskaper både vid låg och hög temperatur.

Vid tillverkning av dylika material blandas ofta  $MoSi_2$  pulver med oxidiska råmaterial såsom aluminosilikater. När råmaterialet bentonitlera används erhålls en relativt låg smältpunkt som bidrar till s.k. smältfassintring resulterande i tät material innehållande  $MoSi_2$  samt en andel om 15 - 20 vol% aluminiumsilikat.

Bentonitlera har olika sammansättningar. Vissa bentoniter innehåller 60 vikts%  $SiO_2$  och vissa innehåller drygt 70 vikts%  $SiO_2$ . Innehållet av  $Al_2O_3$  varierar men ligger normalt mellan 13 - 20 vikts%. Smältpunkten varierar mellan omkring 1200 - 1400 °C.

Bentonitlera innehållande huvudsakligen  $SiO_2$  kan användas vid tillverkning av värmeelement innehållande  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ . Vid sintring med en Al - legerad silicid sker härvid en kemisk utbytesreaktion där syrets högre affinitet till Al än till Si leder till att Si lämnar aluminiumsilikatet och går till siliciden orskat av att Al lämnar siliciden och sugs upp av oxidfasen. Denna utbytesreaktion bidrar även till en förbättrad sintringsbarthet hos kompositmaterialet. Det slutliga

materialet innehåller väsentligen en Al - utarmad  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ , där oxidfasen i allt väsentligt innehåller  $Al_2O_3$ .

Det normala tillverkningsförfarandet är att molybden, kisel och aluminium i pulverform blandas och antändes, normalt under skyddsgasatmosfär. Detta ger en kaka av materialet  $Mo(Si_{1-y}Al_y)_2$ , där  $y$  är större än  $x$  i formeln ovan på grund av nämnda utbytesreaktion. Reaktionen är exotermisk. Därefter krossas kakan och finmåles till en partikelstorlek av normalt 1 - 20 mikrometer. Detta pulver blandas med bentonitlera så att ett våtkeramiskt material bildas. Materialet extruderas och torkas till en stång med det blivande elementets diameter. Därefter sintras materialet vid en temperatur överstigande ingående komponenters smälttemperatur.

Det föreligger dock ett problem med element av föreliggande slag. Detta problem är att den oxid som bildas på elementets yta, nämligen  $Al_2O_3$ , ibland skalar, dvs lossnar från elementytan, vid cyklistisk drift.

En skalande oxid ger ett sämre skydd mot fortsatt oxidation av aluminium som snabbare utarmas ur elementets ytskikt. En skalade oxid kan dessutom förörena den ugn i viket elementet är monterat med risk för att prestanda och utssende hos värmebehandlade produkter i ugnar med dylika element kraftigt försämrar. Detta begränsar således användandet av dylika element i värmningsprocesser.

Föreliggande uppfinning löser detta problem.

Föreliggande uppfinning hänpör sig således till ett förfarande för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial,

och utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$  och  $Al_2O_3$  tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid ( $Mo(Si_{1-y}Al_y)_2$ ) blandas med  $SiO_2$ , där  $SiO_2$  har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

5 Vidare hänför sig uppfinningen till ett värmeelement av det  
slag och med de huvudsakliga särdrag som anges i patentkravet  
5.

10 Nedan beskrives uppfinningen närmare.

Föreliggande tillverkningsförfarande av ett värmeelement  
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av  
detta grundmaterial sker ett pulver väsentligen innehållande  
15  $Mo(Si_{1-y}Al_y)_2$  blandas med  $SiO_2$  med en hög reningsgrad. Ren  
kiseldioxid har en smälttemperatur av ungefär 1700 °C. Vid  
användandet av  $SiO_2$  medför dock nämnda utbytesreaktion mellan  
Si i oxiden och Al i siliciden att materialet sintrar väl  
till ett tätt material med hög densitet.

20 Nämnda  $SiO_2$  kan föreligga som ren  $SiO_2$  eller som aluminiumsilikater med hög renhet. Emellertid kan  $SiO_2$  ingå i silikater,  
där övriga ämnen i silikatet har sådana egenskaper att molybden-  
25 densilicid inte kan legeras med ämnet eller ämnena ifråga och  
sådana egenskaper att molybdensilicidens kristallgitters  
symmetri bibehålls. Exempel på tänkbara material är mullit  
och sillimanit.

30 Genom uppfinningen ersätts således bentonitleran med kiseldioxid, varigenom föroringar i bentonitleran, såsom Mg, Ca, Fe, Na och K inte överföres till elementet, varigenom den negativa inverkan på elementets funktion som föroringarna  
har elimineras.

Det är möjligt att delvis substituera molybden med Rh eller W i materialet  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$  utan att kristallgittrets symmetri förändras.

5

Det har överraskande visat sig att vid låga föroreningshalter erhålls en oxid som inte skalar efter cyklistisk drift mellan rumstemperatur och hög temperatur, exempelvis 1500 °C.

10 Enligt en utföringsform bringas x bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.

Enligt ytterligare ett föredraget utförande bringas x ligga i intervallet 0.45 - 0.55.

15

Föreliggande uppfinding löser således det inledningsvis nämnda problemet och medför att föreliggande element med fördel kan användas i ugnar utan att påverka det material som behandles i ugnen.

20

Föreliggande uppfinding skall inte anses begränsad till ovan angivna utföringsformer utan kan varieras inom dess av bifogade patentkrav angivna ram.

25

## Patentkrav.

1. Förfarande för tillverkning av ett värmeelement väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial, kännetecknat av, att ett material väsentligen innehållande  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$  och  $Al_2O_3$  tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid ( $Mo(Si_{1-y}Al_y)_2$ ) blandas med  $SiO_2$ , där  $SiO_2$  har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.
- 10 2. Förfarande enligt krav 1, kännetecknat av, att nämnda  $SiO_2$  ingår i silikater, där övriga ämnen i silikatet har sådana egenskaper att molybdensilicid inte kan levereras med ämnet eller ämnena ifråga sådana egenskaper att molybdensilicidens kristallgitters symmetri bibehålls.
- 15 3. Förfarande enligt krav 1 eller 2, kännetecknat av, att  $x$  bringas ligga i intervallet 0.4 - 0.6.
- 20 4. Förfarande enligt krav 1 eller 2, kännetecknat av, att  $x$  bringas ligga i intervallet 0.45 - 0.55.
- 25 5. Förfarande enligt krav 1, 2, 3 eller 4, kännetecknat av, att molybden delvis substitueras av Rh eller W i materialet  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ .
- 30 6. Elektriskt motståndsvärmeelement väsentligen bestående molybdensilicidtyp och legeringar av detta grundmaterial, kännetecknat av, att det väsentligen består av materialen  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$  och  $Al_2O_3$ , där vid tillverkningen  $SiO_2$  tillförts med en reningsgrad av åtminstone 98 %.
7. Värmeelement enligt krav 5, kännetecknat av

att x ligger i intervallet 0.4 - 0.6.

8. Värmeelement enligt krav 6, kännetecknat av,  
att x bringas ligga i intervallet 0.45 - 0.55.

5

9. Värmeelement enligt krav 5, 6, 7 eller 8,  
kännetecknat av, att molybden delvis substituerats  
av Rh eller W i materialet  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$ .

## Sammandrag.

Förfarande för tillverkning av ett värmeelement  
väsentligen bestående av molybdensilicidtyp och legeringar av  
5 detta grundmaterial.

Uppfinningen utmärkes av, att ett material väsentligen innehållande  $Mo(Si_{1-x}Al_x)_2$  och  $Al_2O_3$  tillverkas genom att en molybdenaluminosilicid ( $Mo(Si_{1-y}Al_y)_2$ ) blandas med  $SiO_2$ , där  $SiO_2$   
10 har en renhetsgrad av åtminstone 98 %.

Uppfinningen avser även ett värmeelement.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**